

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-120035

(43)Date of publication of application : 14.05.1996

(51)Int.Cl.

C08F285/00

C08G 73/00

C08G 73/02

(21)Application number : 03-212256

(71)Applicant : MICHIGAN MOLECULAR INST

(22)Date of filing : 23.08.1991

(72)Inventor : HEDSTRAND DAVID M

TOMALIA DONALD A

(30)Priority

Priority number : 90 573362

Priority date : 27.08.1990

Priority country : US

91 739167

01.08.1991

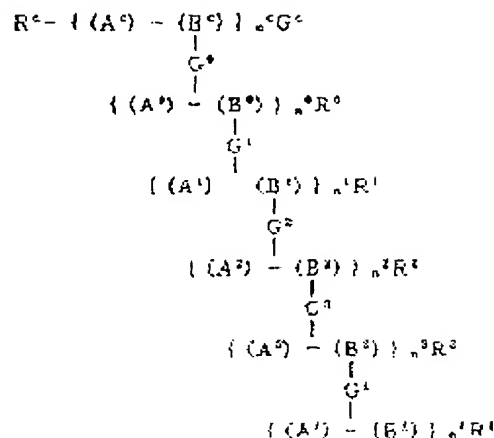
US

(54) NONCROSSLINKED POLY-BRANCHED POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition containing a noncrosslinked poly-branched polymer having a comb burst shape and having possible use as, e.g., a deemulsifier for an oil-in-water emulsion by selecting a composition containing a specified noncrosslinked poly-branched polymer.

CONSTITUTION: A composition is selected which contains a noncrosslinked polybranched polymer having the formula [wherein Rc is a nonreactive terminal group; R0 to R3 and R1 are each a free-radical, cationic, or anionic migration initiator; Ac, A0 to A3, and Ai are each an oligomer or polymer formed of a nonreactive comonomer or a polymerizable monomer; Bc, B0 to B3, and Bi are each an oligomer or polymer formed of an (un)protected reactive nucleophilic or electrophilic monomer or a polymerizable monomer; G is a terminal group or a graft component; nc is the degree of polymerization of core initiator; n0 is the degree of polymerization of a first comb branch; n1 to n3, and ni are the degrees of polymerization of first to third and i-th generation comb burst branches; ni ≥ 2 provided i = c, 0, or 1; ni ≥ 2 provided ni - 1 > 0; and the ratio of units A to units B is (0 to 1):(100 to 1)].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3272001

[Date of registration]

25.01.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-120035

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 285/00	MQX			
C 0 8 G 73/00	NTB			
73/02	NTC			

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平3-212256

(22) 出願日 平成3年(1991)8月23日

(31) 優先権主張番号 5 7 3 3 6 2

(32) 優先日 1990年8月27日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(31) 優先権主張番号 7 3 9 1 6 7

(32) 優先日 1991年8月1日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591184459

ミシガン モルキュラー インスティテュ
ト

アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ
ドランド, ウェスト セント アンドリュ
ース ロード 1910

(72) 発明者 デイビッド エム. ヘドストランド

アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ
ドランド, ウェスト チッペワ リバー
ロード 506

(74) 代理人 弁理士 青木 朗 (外3名)

最終頁に続く

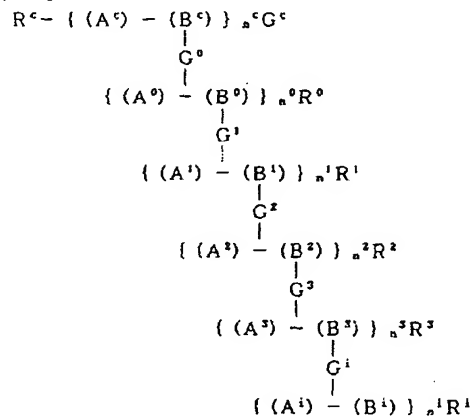
(54) 【発明の名称】 非架橋多分枝ポリマー

(57) 【要約】

【目的】 くし型-バースト型状を有する非架橋多分枝
ポリマーを提供する。

【構成】 下式、

【化1】

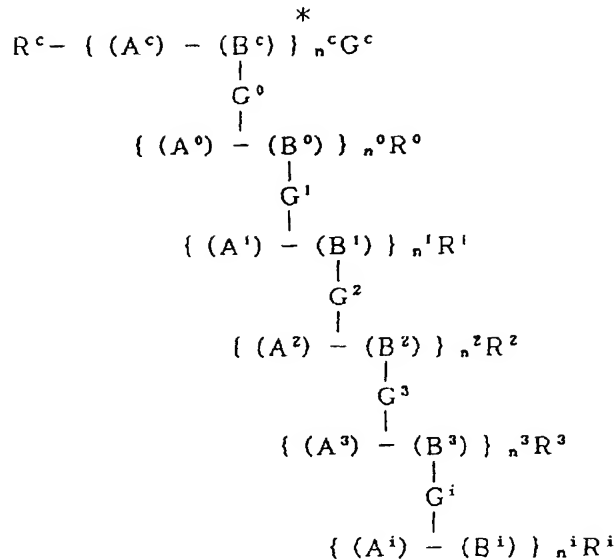


を有するポリマー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下式、

*【化1】



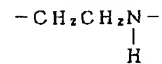
(上式中、 R^c は非反応性末端基であり、各 R^0 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^i は遊離基開始剤、カチオン開始剤、アニオン開始剤、及び基移動開始剤からなる群より選ばれる開始剤より選ばれ、 A^c 、 A^0 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、及び A^i は非反応性モノマー、又は重合性モノマーより形成されたオリゴマーもしくはポリマーであり、前記オリゴマーもしくはポリマーはグラフトポリマーの製造に必要な条件に耐えることができ、 B^c 、 B^0 、 B^1 、 B^2 、 B^3 、及び B^i は保護されたもしくは未保護反応性求核もしくは求電子モノマー、又は重合性モノマーより形成されたオリゴマーもしくはポリマーであり、前記オリゴマーもしくはポリマーはグラフトポリマーの製造に必要な条件に耐えることができ、 G は末端基又はグラフト成分であり、 n^c はコア開始剤の重合度であり、 n^0 は第1のくし型分枝の重合度であり、 n^1 は第1の世代のくし型-バースト分枝の重合度であり、 n^2 は第2の世代のくし型-バースト分枝の重合度であり、 n^3 は第3の世代のくし型-バースト分枝の重合度であり、 n^i は少なくとも1つの分枝点を有する i 番目の世代のくし型-バースト分枝ポリマーの重合度であり、 $i = c, 0$ 、及び1の場合 $n^i \geq 2$ であり、 n^{i-1} が0より大きい場合 $n^i \geq 2$ であり、 n^i が0でない最大の i はポリマーの総世代レベルであり、 $c, 0, 1, 2, 3$ 、及び i はくし型-バースト世代レベルを表

わし、ポリマーの $\{ (A) - (B) \}$ セグメント内の B ユニットに対する A ユニットのユニット比は $0 \sim 1:1$ (00~1である) を有する非架橋多分枝ポリマーを含む組成物。

【請求項2】 加水分解生成物である、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 B セグメントが下式、

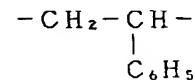
【化2】



を有する、請求項1記載の組成物。

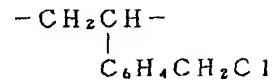
【請求項4】 A セグメントが下式、

【化3】



を有し、 B セグメントが下式

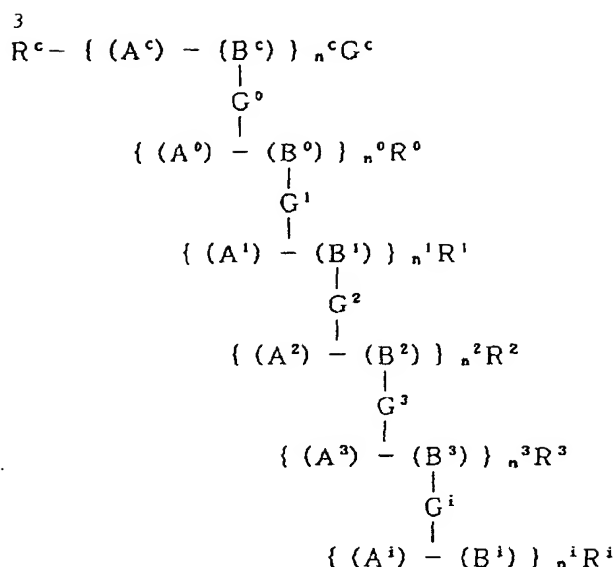
【化4】



を有する請求項1記載の組成物。

【請求項5】 下式、

【化5】



(上式中、 R^c は非反応性末端基であり、各 R^c 、 R^1 、 R^0 、 R^1 、 R^2 、及び R^i は遊離基開始剤、カチオン開始剤、アニオン開始剤、及び基移動開始剤からなる群より選ばれる開始剤より選ばれ、 A^c 、 A^0 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、及び A^i は非反応性モノマー、又は重合性モノマーより形成されたオリゴマーもしくはポリマーであり、前記オリゴマーもしくはポリマーはグラフトポリマーの製造に必要な条件に耐えることができ、 B^c 、 B^0 、 B^1 、 B^2 、 B^3 、及び B^i は保護されたもしくは未保護反応性求核もしくは求電子モノマー、又は重合性モノマーより形成されたオリゴマーもしくはポリマーであり、前記オリゴマーもしくはポリマーはグラフトポリマーの製造に必要な条件に耐えることができ、 G は末端基又はグラフト成分であり、 n^c はコアー開始剤の重合度であり、 n^0 は第1のくし型分枝の重合度であり、 n^1 は第1の世代のくし型バースト分枝の重合度であり、 n^2 は第2の世代のくし型バースト分枝の重合度であり、 n^3 は第3の世代のくし型バースト分枝の重合度であり、 n^i は少なくとも1つの分枝点を有する i 番目の世代のくし型バースト分枝ポリマーの重合度であり、 $i = c, 0$ 、及び1の場合 $n^i \geq 2$ であり、 n^{i-1} が0より大きい場合 $n^i \geq 2$ であり、 n^i が0でない最大の i はポリマーの総世代レベルであり、 $c, 0, 1, 2, 3$ 、及び i はくし型バースト世代レベルを表わし、ポリマーの $\{ (A) - (B) \}$ セグメント内の B ユニットに対する A ユニットのユニット比は0~1:1 (0.0~1である) を有する非架橋多分枝ポリマーの製造方法であって、

(I) 少なくとも1つの反応性サイトを有しそして下式、



を有する線状開始剤コアーを形成し、

(II) (I) のすべてのサイト (B^c) を式 $G^0 - \{ (A$

$^0) - (B^0) \}_n R^0$ を有する反応性ポリマーと反応させ保護-脱保護反応を用い各分枝上に少なくとも1個の反応性サイトを有する多くの分枝を形成し、式 $G^0 - \{ (A^0) - (B^0) \}_n R^0$ が (I) のすべての (B^c) サイトと反応するが反応サイト B^0 では反応がおこらないようにし、

(III) (II) を繰り返し反応性分枝の連続世代を形成し、所望の非架橋多分枝ポリマーを形成することを含む方法。

【請求項6】 線状ポリエチレンイミンがオキサゾリンオリゴマーと反応され、それによりグラフトされる、請求項1記載の方法。

【請求項7】 オキサゾリンオリゴマーがポリ-2-アルキル置換オキサゾリンである、請求項6記載の方法。

【請求項8】 オキサゾリンオリゴマーがポリ-2-アリール置換オキサゾリンである、請求項6記載の方法。

【請求項9】 グラフトされたポリマーがグラフト後加水分解される、請求項6記載の方法。

【請求項10】 グラフトされたポリマーがグラフト後加水分解される、請求項7記載の方法。

【請求項11】 グラフトされたポリマーがグラフト後加水分解される、請求項8記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、くし型バースト形状を有する非架橋多分枝ポリマー、及びそのようなポリマーの製造方法に関する。

【0002】 新規構造を有する高分子有機化合物が長年研究されてきたが、産業上の用途におけるその使用に対しほとんど留意されなかった。1980年代初期より、産業上の用途に用いるためにその重要な分子デザインパラメーター、例えばサイズ、形状、表面化学、柔軟性及びトポロジーを調節するためそのような高分子材料の研究及び開発に再び関心がもたれた。これらの材料は、水

中油型乳濁液用の解乳化剤、紙の製造における湿潤紙力増強剤、ペイントのような水性配合物内の粘度改良剤、及びミイクン以下の大きさのカリブレーターの様な種々の用途が見出された。これらの材料に対しある生物用途も示唆された。

【0003】構造上、ポリマーは線状又は分枝のいずれかに分類され、ここで「分枝」とは分枝の個々の分子ユニットがポリマー主鎖から離れており、さらにポリマー主鎖と同じ化学構造を有することを意味している。従って、モノマー構造に固有でありそしてポリマー主鎖と異なる化学構造を有する繰り返し側基は「分枝」と考えられず、すなわち、例えばポリジメチルシロキサン上のメチル側基はこのポリマーの分枝とは考えられていない。

【0004】米国特許第4,507,466号において、以下の方法による、分枝を有するポリマーの製造が記載されている。

【0005】分枝ポリマーを製造するため、重合反応において機能する少なくとも3種の部分を有する開始剤、モノマー、又はその両者を用いることが必要である。そのようなモノマー又は開始剤はしばしば多官能性と呼ばれる。最も簡単な分枝ポリマーは線状主鎖が1種以上の本質的に線状の側基を有する鎖分枝ポリマーである。この簡単な分枝の形状はしばしばくし型分枝と呼ばれ、分枝がポリマー主鎖上に均一にそして規則的に分布している規則的なものであるか又は分枝がポリマー主鎖上に不均一もしくはランダム形状で分布している不規則なものである。規則的なくし型分枝の例はT.Altores らのJ. Polymer Sci., パートA, 3巻, 4131~4151頁(1965)に記載されているくし型分枝ポリスチレンであり、不規則なくし型分枝の例はSorenson 30 らのPreparative Methods of Polymer Chemistry, 2版, International Publishers, 213~214頁(1968)に示されているグラフトコポリマーである。

【0006】他のタイプの分枝は、例えばジビニルベンゼンにより架橋したポリスチレン分子のような四価化合物によりポリマー鎖が結合した架橋した又はネットワークポリマーにより例示される。このタイプの分枝において、個々の分枝の多くは線状ではなく、すなわち各分枝の線状鎖からの側基を含んでいる。ネットワーク分枝においてより重要なことは、各ポリマー巨大分子(主鎖) 40 が2つもしくはそれ以上のサイトにおいて他のポリマー巨大分子に架橋していることである。架橋の化学構造はポリマー巨大分子により異なっている。このいわゆる架橋したもしくはネットワーク分枝ポリマーにおいて、種々の分枝又は架橋は構造的に同じであり(規則的架橋と呼ばれる)又は構造的に異っている(不規則架橋と呼ばれる)。規則的架橋ポリマーの例は梯子状タイプポリ

(フェニルシルセスキノン) [sic] (ポリ(フェニ

ルシルセスキオキサン)}である。

【0007】Soqah らは米国特許第4,544,724号において、このタイプのポリマーを記載し、これに関する多くの文献の短い概要を示している。

【0008】本願の発明者の1人であるDonald A. Tomalia はこの分野において長年研究し、種々の非架橋高分子分枝体を開示する多くの特許を得ている。

【0009】例えば、米国特許第4,435,548号は分枝ポリアミドアミンを開示しており、米国特許第4,507,466号、4,558,120号、4,568,737号、4,587,329号、4,713,975号、4,871,779号、及び4,631,337号は稠密な星型ポリマーを開示しており、米国特許第4,737,550号及び4,857,599号は架橋した及び他の改良された稠密な星型ポリマーを開示している。

【0010】また、開示された他の高分子材料の形状は、星型/くし型分枝ポリマーを含み、そのような開示は米国特許第4,599,400号及び4,690,985号にみられ、棒状デンドリマーポリマーは米国特許第4,694,064号に開示されている。

【0011】ポリアミドアミンもWilsonらの米国特許第4,758,635号に開示されている。

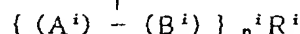
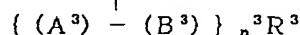
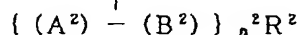
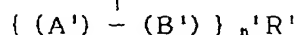
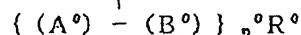
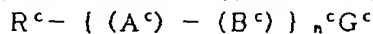
【0012】Hutchinsらは米国特許第4,847,328号及び4,851,477号においてハイブリッドアクリル縮合星型ポリマーを開示し、Josephらは米国特許第4,857,615号、4,857,618号、及び4,906,691号においてくし型構造巨大分子のオーダーの規則的なもしくは不規則な成形ポリマー分枝を有する線状ポリマーである縮合相ポリマーを開示している。

【0013】多くのそのような高分子分枝体の構造及び化学のすぐれた提示はTomalia D.A., Naylor A.M.及びGodard W.A.らのAngewandte Chemie, 29/2, (1990), 138~175頁にみられる。

【0014】しかし、非架橋、多分枝ポリマーである本発明の新規ポリマーを開示しているものはない。本発明のポリマーは多くのポリマー分枝上の多くのポリマー分枝を特徴としている。

【0015】この利点は、新規非架橋、多分枝ポリマー、及びそのようなポリマーの製造方法を含む本発明により達成される。この最も広い範囲において、本発明は、コア分子より発生する「コア分枝」と呼ばれる少なくとも1つの分枝(この分枝は本質的に線状であり、コア分子に化学結合した少なくとも1つの末端を有し、分枝の他の端は分枝が形成される反応を開始するため用いられる分子からの基で停止している)及びコア分枝から分かれている少なくとも1つの第2の分枝(この第2の分枝は本質的に線状であり、コア分子に

化学結合した少なくとも1つの末端を有し、分枝の他の端は第2の分枝ポリマーの形成に用いられる分子から選ばれる基で停止している)を有し、反復ポリマーグラフト工程を行った場合規則有機分子の三次元構成を形成する多分枝ポリマーに関する。このポリマーを以後「くし型-バースト」構造と呼び、これはくし型コア分子よ*



(上式中、 R^c は非反応性末端基であり、各 R^0 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^i は遊離基開始剤、カチオン開始剤、アニオン開始剤、及び基移動開始剤からなる群より選ばれる開始剤より選ばれ、 A^c 、 A^0 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、及び A^i は非反応性モノマー、又は重合性モノマーより形成されたオリゴマーもしくはポリマーであり、前記オリゴマーもしくはポリマーはグラフトポリマーの製造に必要な条件に耐えることができ、 B^c 、 B^0 、 B^1 、 B^2 、 B^3 、及び B^i は保護されたもしくは未保護反応性求核もしくは求電子モノマー、又は重合性モノマーより形成されたオリゴマーもしくはポリマーであり、前記オリゴマーもしくはポリマーはグラフトポリマーの製造に必要な条件に耐えることができ、 G は末端基又はグラフト成分であり、 n^c はコア開始剤の重合度であり、 n^0 は第1のくし型分枝の重合度であり、 n^1 は第1の世代のくし型-バースト分枝の重合度であり、 n^2 は第2の世代のくし型-バースト分枝の重合度であり、 n^3 は第3の世代のくし型-バースト分枝の重合度であり、 n^i は少なくとも1つの分枝点を有する i 番目の世代のくし型-バースト分枝ポリマーの重合度であり、 $i = c, 0$ 、及び1の場合 $n^i \geq 2$ であり、 n^{i-1} が0より大きい場合 $n^i \geq 2$ であり、 n^i が0でない最大の i はポリマーの総世代レベルであり、 $c, 0, 1, 2, 3$ 、及び i はくし型-バースト世代レベルを表わし、ポリマーの $\{ (A) - (B) \}$ セグメント内の B ユニットに対する A ユニットのユニット比は0~1:1 (00~1である)を有する非架橋多分枝ポリマーを含む

＊り形成されるが、本発明の方法に従い分枝のグラフト後、金網フェンスの二次元外観を有し、三次元で観察すると星バースト状外観を有する位相を与える。従って「くし型バースト」である。

【0016】本発明は下式、

【化6】

組成物を含む。

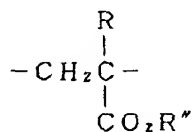
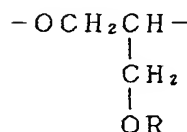
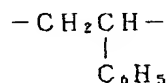
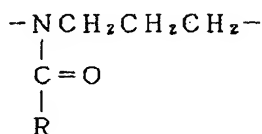
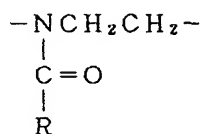
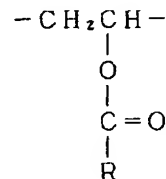
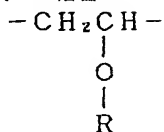
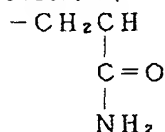
【0017】上記のように、本発明のポリマー内の R^0 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^i の各々は遊離基開始剤からの部分、カチオン開始剤からの部分、アニオン開始剤からの部分、又は基移動開始剤として選ばれる。 $R^0 \sim R^i$ は例えば水素、アルキル基、ルイス酸等である。

【0018】 G^i 基は i 世代オリゴマーのリビング末端もしくはリビング末端の誘導体と $(i-1)$ 世代物質の反応性基との反応により形成されるグラフト成分である。アニオンオリゴマーは求電子前駆体と直接反応され、又は例えば塩素、臭素、もしくは沃素のようなハロゲンにより停止され求電子前駆体にグラフトするための求電子末端基を形成する。同様に、カチオンオリゴマーは求核前駆体と直接反応され、又は例えば水、硫化水素、もしくはアミドにより停止され求電子前駆体と反応するための求核末端基を与える。 G^0 において、グラフトは一官能分子に対してであり、これは水によるイオン性オリゴマーの通常の停止の場合のようなプロトンもしくは水酸化物により活性末端の冷却、又は分子へ単一の所望の官能基を導入するための特定の分子による捕捉ほど簡単である。グラフトに好適な他のテレケリック基はCoethalsの「Telechelic Polymer」、Syn. Appln., CRC Press (1989)にみられる。

【0019】これらの物質のオリゴマー及びポリマーセグメントはホモポリマー又はコポリマーであってよく、

9

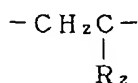
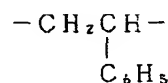
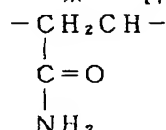
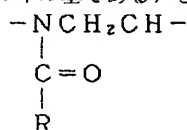
この式がセグメントAもしくはセグメントBのいずれかへのグラフトG基の結合を表わすと解され、そしてAセグメントへのグラフトが分子の末端におけると解され、他のセグメントAグラフトはポリマーを架橋させる。また、各Aセグメントはモノマー、又は重合性モノマーより形成されるオリゴマーもしくはポリマーであってよく、唯一の条件は前記モノマー、オリゴマー及びポリマーがその後のグラフト接合に必要な条件に耐えられることである。式に示したように、Gから次の世代への結合*



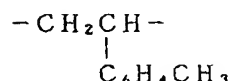
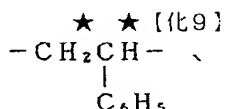
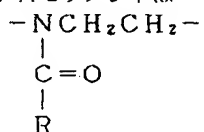
(上式中、R' は1~4個の炭素原子を有するアルキル基、アリール、アリールアルキル、水素、又はカルボアルコキシであり、Rは1~4個の炭素原子を有するアルキル基、アリール、又は水素であり、R'' は1~4個の炭素原子を有するアルキル基である)を含む。

※【0021】好ましいAセグメントは $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{R}'_2\text{SiO}-$ 、及び

※【化8】



である。最も好ましいAセグメントは



である。

【0022】各Bセグメントはモノマー、又は重合性モノ

マーより形成されるオリゴマーもしくはポリマーであってよく、前記モノマー、オリゴマー及びポリマーはグ

10

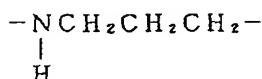
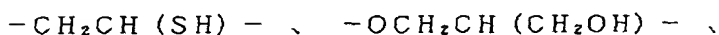
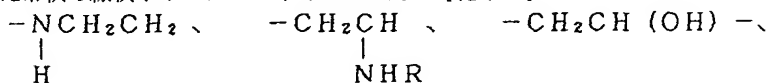
※はAセグメントとBセグメントのほぼ中間の垂直線により示され、これはGがA又は常に分子中に存在するBのいずれかに結合することを示している。

【0020】Aのセグメントは、例えば $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{R}'_2\text{SiO}-$ 、
【化7】

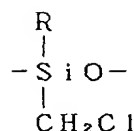
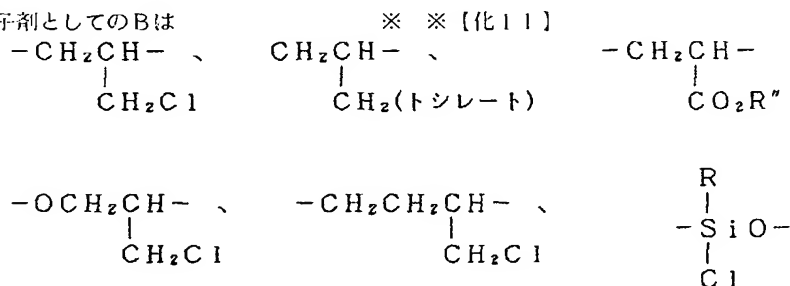
11

ラフトポリマーの形成に必要な条件に耐えられなくてはならず、さらにBセグメントは求核性又は求電子性であるユニットを少なくとも1つ含まねばならない。

【0023】基Bはオリゴマーがグラフトする反応性サイトを含む。多くの場合、この基は潜在形又はマスクされた形で存在する。例えば、エチレンイミドの重合によりかなり分枝したポリエチレンイミドオリゴマーが得られ、これは形成した二級アミンも重合条件において反応性であるため本発明に対し有効ではない。オキサゾリン重合により保護された形状の線状ポリエチレンイミンが*10



より選ばれ、求電子剤としてのBは



(上式中、R及びR''は前記と同じ意味を有する)より選ばれる。

【0025】ホモポリマーはBセグメントのみからなり、一方コポリマーはBセグメント及びAセグメントを有すると解される。コポリマーはまたBセグメントと異なるモノマー(例えばB₁はB₂とは異なる)を用いることにより形成される。

12

*得られ、二級アミンは加水分解によるグラフトに対しマスクされていない。アルキレンオキシドオリゴマー化に対し、グラフトサイトとして用いるためのヒドロキシル基は例えば高架橋ゲルシステムの形成の可能性を排除するためマスクされる必要がある。潜在反応性サイトの例は、アニオンオリゴマーとの反応を行なうためハロゲン化物もしくはスルホネートへの転化による活性化が必要なポリオールアルコール基である。

【0024】従って求核剤としてのBは

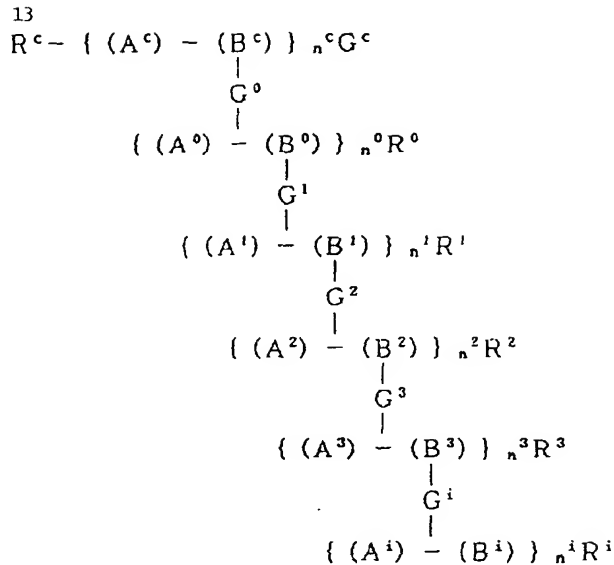
【化10】

※ ※ 【化11】

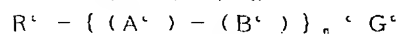
【0026】本発明は、少なくとも1種のBセグメントが存在しなければならず、従ってBセグメントに対するAセグメントの比は0~1:100~1であることを含む。

【0027】本発明はまた下式

【化12】



(上式中、 R^c は非反応性末端基であり、各 R^c 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^i は遊離基開始剤、カチオン開始剤、アニオン開始剤、及び基移動開始剤からなる群より選ばれる開始剤より選ばれ、 A^c 、 A^0 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、及び A^i は非反応性モノマー、又は重合性モノマーより形成されたオリゴマーもしくはポリマーであり、前記オリゴマーもしくはポリマーはグラフトポリマーの製造に必要な条件に耐えることができ、 B^c 、 B^0 、 B^1 、 B^2 、 B^3 、及び B^i は保護されたもしくは未保護反応性求核もしくは求電子モノマー、又は重合性モノマーより形成されたオリゴマーもしくはポリマーであり、前記オリゴマーもしくはポリマーはグラフトポリマーの製造に必要な条件に耐えることができ、 G は末端基又はグラフト成分であり、 n^c はコアー開始剤の重合度であり、 n^0 は第1のくし型分枝の重合度であり、 n^1 は第1の世代のくし型-バースト分枝の重合度であり、 n^2 は第2の世代のくし型-バースト分枝の重合度であり、 n^3 は第3の世代のくし型-バースト分枝の重合度であり、 n^i は少なくとも1つの分枝点を有する i 番目の世代のくし型-バースト分枝ポリマーの重合度であり、 $i = c, 0$ 、及び1の場合 $n^i \geq 2$ であり、 n^{i-1} が0より大きい場合 $n^i \geq 2$ であり、 n^i が0でない最大の i はポリマーの総世代レベルであり、 $c, 0, 1, 2, 3$ 、及び i はコム-バースト世代レベルを表わし、ポリマーの $\{ (A) - (B) \}$ セグメント内の B ユニットに対する A ユニットのユニット比は $0 \sim 1:1$ ($0.0 \sim 1$ である) を有する非架橋多分枝ポリマーの製造方法を含み、この方法は (1) 少なくとも1種の反応性サイトを有しそして下式、



を有する線状開始剤コアーを形成し、(II) (1) のサイト (B^c) の一部又はすべてを式 $G^0 \{ (A^0) - (B^0) \}_{n^0} R^0$ を有する反応性ポリマーと反応させ

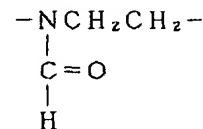
保護-脱保護反応を用い各分枝上に少なくとも1個の反応性サイトを含む多くの分枝を形成し、式 G

$^0 \{ (A^0) - (B^0) \}_{n^0} R^0$ ユニットが (1) の (B^c) サイトのみと反応するが反応サイト B^0 では反応がおこらないようにし、(III) (II) を繰り返し反応性分枝の連続世代を形成し、所望の非架橋多分枝ポリマーを形成することを含む。

【0028】このポリマーが開始剤コアー（開始剤コアー分子）を必要とすることに注目すべきである。この開始剤コアーは「リビングポリマー」もしくは「リビングオリゴマー」であってもよく、そうでなくてもよく、このオリゴマー及び／又はポリマーは当業者に公知である。「リビングシステム」はくし型-バーストデンドリマーの多分散性を調節するために好ましい。特定の化学を用いることにより本発明は「Polymeric Amines And Ammonium Salts」、E.J.Goethals編、Pergamon Press、(1980)、55頁を参照し説明され、ここには「Linear Polyalkylenimine」という題の、Saequsa T.及びKobayashi S.の論文においてリビングポリマーの製造法が教示されている。

【0029】Saequsa の例、58頁を用い、沃化メチルのような開始剤が以下の順でオキサゾリンと反応し、この場合

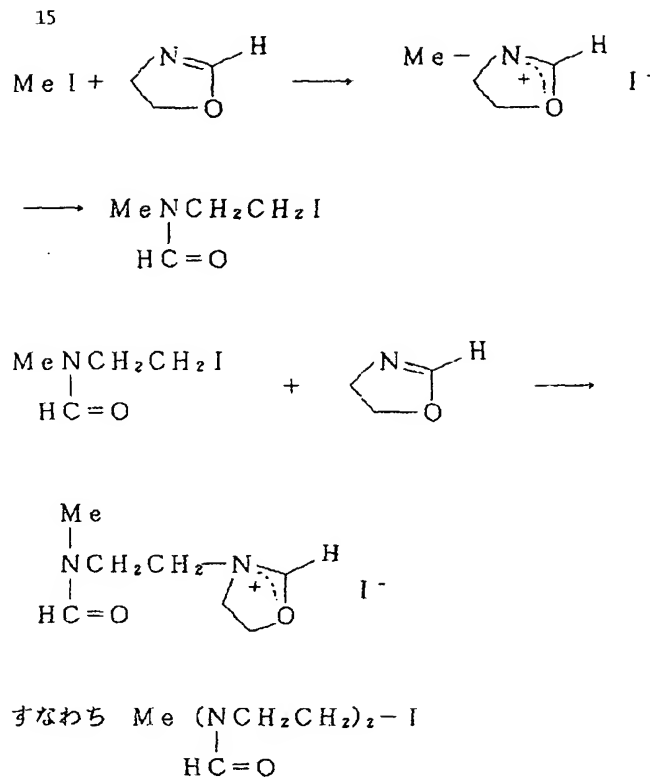
【化13】



で示される2つの保護された反応性サイトを有するリビングオリゴマーが得られる。

【化14】

(9)



【0030】本発明の図1を参照し、上記の開始剤コアは図1においてR' (B')。G' (式中、R' はメチルであり、G' は上記のものである) で示されている。

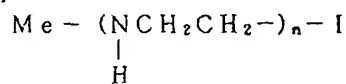
【0031】反応法は窒素原子の保護を除き、2つの反応性サイトの各々がそれ自身を有する反応体に多重度を導入する新しい反応サイトを加え、世代0の dendrimer { (A°) - (B°) }。R° (dendrimer は Tomalia らの文献に用いたものと同じ意味を有する) を得よう選ばれる。上記反応法よりみられるように、この方法は保護-脱保護法を用い反応体がすべての反応 (B°) サイトと反応するが (B°) サイトとは反応しないようにすることが必要である。保護-脱保護法は当業者に公知であり、詳細は示さない。上記リビングポリマーがオリゴマーの各窒素上に保護基

【化15】



を有し、オリゴマーが酸により加水分解されると反応性アミン基を有するポリマーユニット、すなわち

【化16】



を与え、これは次いで反応サイトとして用いられ次の世代を形成し、これはアミン基にグラフトしたポリマーの

反応性サイトがこの反応がおこる前に保護されると解され、グラフト反応後加水分解され次の分枝世代用の反応サイトを与える。くし型-ハースト稠密パッキングと呼ばれる立体障害のためポリマーが形成しなくなるまで、反応サイトを有する新しい反応体の追加を含む反復法が分枝上に分枝を加えるため行なわれ、本発明の多分枝ポリマーが形成される。

【0032】本発明のポリマーを製造するため用いられる本発明の方法の1つは2-エチル-2-オキサゾリンの重合による。メチル p-トルエンスルホネートはオキサゾリンを重合することが示され、重合メカニズムはカチオンであり、リビングポリマーを形成することが示された。これは明確な分子量及び低い多分散性を有するポリマーサンプルの製造を可能にする。成長するポリマー鎖の末端はオキサゾリニウムイオンを含み、これは種々の求核剤によりトラップされる。リビングポリ (2-エチル-2-オキサゾリン) 鎖をグラフトするため、線状ポリ (エチレンイミン) (LPEI) 上に含まれる一級アミン基により停止される。線状ポリ (エチレンイミン) へのグラフトが行なわれた後、ポリ (2-エチル-2-オキサゾリン) グラフトの加水分解によりポリ (エチレンイミン) 分枝が発生する。これはリビングポリ (2-エチル-2-オキサゾリン) 鎖がポリ (エチレンイミン) 分枝へグラフトすることを許容する。グラフト及び加水分解の繰り返しにより上記の構造を有するポリマーが形成する。

【0033】例1

磁気攪拌棒及びDean-Starkトラップを備えた250mlの一口丸底フラスコに2.84mg(15.3ミリモル)のメチルトシレート及び125mlのトルエンを加えた。この混合物を加熱還流し、水がすべて除去されるまで溶剤を集めた。この際30.0g(303ミリモル)の新たに蒸留した2-エチル-2-オキサゾリンを1度加え、この混合物を約4時間還流した。この間、別のフラスコ内で1.64g(38.1ミリモルの繰返し単位)の線状ポリ(エチレンイミン)をトルエンと共に共沸乾燥した。ポリ(エチレンイミン)が乾燥したら、オキサゾリンオリゴマーを含む丸底フラスコに加え、さらに3時間還流した。さらに1時間還流しながら2.0mlの水を加えることにより未グラフトリビングポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)鎖を中和した。減圧下トルエンを除去し、黄色油状固体を得、これをクロロホルム中に溶解しジエチルエーテル中に滴下し沈殿させた。溶液から黄色固体を濾過し、真空オーブン内で一晚乾燥し黄色粉末として29.7gのグラフトしたポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)を得た(収率94%)。

【0034】例2

500mlの一口丸底フラスコに例1からのオキサゾリン21.6ml及び350mlの水を加えた。ポリマーが完全に溶解したら、35mlの濃硫酸を加えた。フラスコに蒸留ヘッドを取り付け、この混合物を加熱還流し、プロピオン酸が検出されなくなるまで留出物を集めた。体積が約75ml未満に低下したら蒸留ポットに水を加えた。プロピオン酸の除去の際、5NのNaOHを入れた添加漏斗を取り付けた還流冷却器に蒸留ヘッドを取り換えた。還流を保った反応混合物に塩基をゆっくり加えた。反応混合物のpHが約12になったら、加熱を止めた。室温において、水性混合物の表面に固体が形成した。この沈殿を取り出し、175mlのトルエンを含む250mlの丸底フラスコに入れた。蒸留により水-トルエン共沸混合物より水を除去した。水除去終了後、固体は還流トルエンに可溶になった。熱トルエン溶液を250mlの丸底フラスコに注ぎ不溶性塩を残した。減圧下トルエンを除去し褐色のワックス状固体を得た。サンプルを真空中24時間乾燥し9.14gのポリマーサンプルを得た(収率97%)。

【0035】例3

例2の方法を用い、以下の方法でグラフトポリマーの別のバッチでグラフトポリマーの加水分解を行った。5.0gのグラフトポリマーを100mlの水及び10gの硫酸を含む250mlの丸底フラスコに入れた。加熱マントルによりフラスコを加熱し、プロピオン酸/水共沸混合物をゆっくり蒸留した。蒸留を2日間続け、その間反応体積を保つため必要により水を加えた。加水分解の間約200mlの留出物を集めた。加熱を止め、50%Na

OHをゆっくり加えpHを10にした。遊離ホリアミンは飽和塩溶液に不溶であり水溶液の上に別の相を与えた。この相を分離し、ホリアミンを250mlの丸底フラスコに入れた。150mlのトルエンを加え、Dean-Starkトラップを取り付けた。一晚(約16時間)還流後、水はこれ以上除去されず、ホリアミンは熱トルエンに溶解した。この熱溶液を濾過し、真空及び攪拌を用いて濾液より溶剤を除去し、オレンジ色の油として2.2g(理論上100%)の分枝ポリ(エチレンイミン)を得た。¹³C-NMRスペクトルは線状ポリ(エチレンイミン)(49.4ppm/強さ8075)、残留未加水分解プロピオンアミド(9.5ppm/強さ156)、(26.3ppm/強さ180)、及び一級アミン末端基(41.7ppm/強さ61)のピークを示した。ヒドロキシ末端基のピークはみられなかった。強さは存在する基の量を示すものではないが、加水分解は80~90%進行し、グラフトは検出限界まで進行している。

【0036】例4

磁気攪拌のかわりにシャフト攪拌機を用い2リットルの三口丸底ガラスフラスコを用いた。最初の填入量は水250ml、例3の方法により製造した物質-125g、硫酸-150g。加水分解の途中でさらに硫酸100gを加え、溶解性を改良した。フラスコ内温度をモニターし、温度が107℃以上になったら水を加えた。従って、一定の攪拌は必要ない。同じ温度において止めるため加熱マントルをセットし、水溜めがあふれてもフラスコは過熱しなかった。連続蒸留2日後、1.6リットルの留出物を集めた。反応混合物を中和し、ポリマー相を分離した。粗ポリマーを熱水(1リットル)に溶解し冷水にゆっくり加えることにより沈殿させることによって精製した。2回沈殿後、上澄溶液はHydriom紙に中性であった。得られる水和ポリマーをトルエン共沸混合物により脱水しLPEI(51g、収率94%)を得た。¹³C-NMRスペクトルはLPEI強度の残留アミド炭素強度0.5%を有するLPEIを示した。一級アミン末端基強度はLPEI強度の0.4%であった。

【0037】例5

250mlの丸底フラスコにp-トルエンスルホン酸-水和物(2.0g、11ミリモル)及びトルエン(100ml)を入れた。Dean-Starkトラップを取り付け、水除去が終了するまでこの混合物を加熱還流した。エチルオキサゾリン(10g、100ミリモル)を1度に加え、還流を2時間続けた。LPEI(1.0g、23ミリ当量)をトルエン(25ml)に入れ、この混合物を加熱し沸騰させポリマーを溶解し、ポリマー内の少量の水を共沸除去した。熱LPEI溶液をオリゴマー懸濁液に1度に加えた。すぐにオレンジ色の油が沈殿し始めた。1時間還流後、この混合物を冷却し、真空を用いて溶剤を除去した。残留物をCH₂Cl₂(40ml)に溶解し、エーテル(500ml)にゆっくり加えることによ

り沈殿させた。濾過により固体を集め、真空オーブン中40～50℃で乾燥し黄色粉末としてグラフトポリマーを得た(12g、収率92%)。高いM/I比においてオリゴマー化時間は増加しETOXの完全な転化を可能にする。例えば、中間の重合度(M/I=200、オリゴマー化時間=3時間又はM/I=400、オリゴマー化時間=6時間)は転化が不完全なため収率が低い。反応時間を12時間及び24時間に増すと、転化率及び収率は高くなる。最も高いM/I(1000)ではオリゴマー化時間は36時間を有し、これは完全な転化には十分でない。これは700のオリゴマーdpを有する物質を与える。この物質より得られる多分枝ポリマーの¹³C-NMRスペクトルはシグナル/ノイズ比の検出限界である一級アミン末端基のピークを示した。ヒドロキシル*

*末端基は検出できなかった。

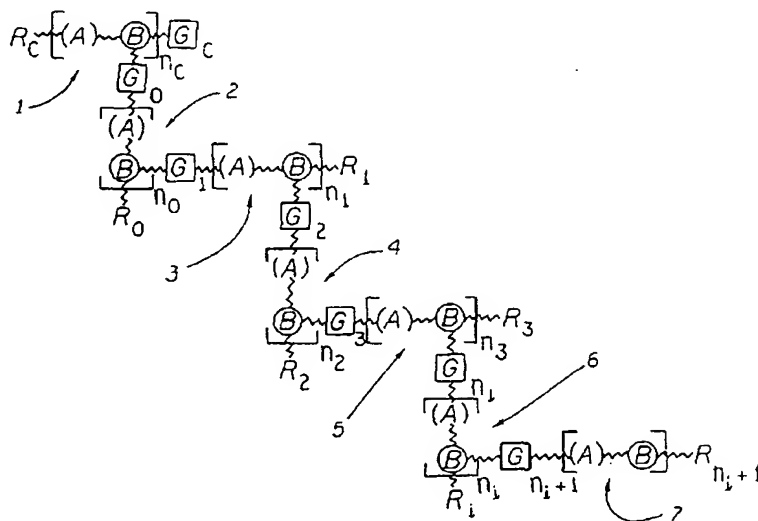
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポリマーのポリマー形状の2次元略図である。

【符号の説明】

- 1…開始剤コア(開始剤コア分子)
- 2…第1のグラフト及び第1の分枝並びに世代0
- 3…第2のグラフト及び第2の分枝並びに世代1
- 4…第3のグラフト及び第3の分枝並びに世代2
- 5…第4のグラフト及び第4の分枝並びに世代3
- 6…(i+1)“グラフト及び(i+1)“分枝並びに世代i
- 7…(i+2)“グラフト及び(i+2)“分枝並びに世代(i+1)

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ドナルド エイ. トマリア
アメリカ合衆国、ミシガン 48640、ミッドランド、ウエスト チップワ リバー
ロード 463

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)8月3日

【公開番号】特開平8-120035

【公開日】平成8年(1996)5月14日

【年通号数】公開特許公報8-1201

【出願番号】特願平3-212256

【国際特許分類第6版】

C08F 285/00 MQX

C08G 73/00 NTB

73/02 NTC

【F1】

C08F 285/00 MQX

C08G 73/00 NTB

73/02 NTC

【手続補正書】

【提出日】平成10年8月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】新規構造を有する高分子有機化合物が長年研究されてきたが、産業上の用途におけるその使用に対しほとんど留意されなかった。1980年代初期より、産業上の用途に用いるためにその重要な分子デザインパラメーター、例えばサイズ、形状、表面化学、柔軟性及びトポロジーを調節するためそのような高分子材料の研究及び開発に再び関心がもたれた。これらの材料は、水中油型乳濁液用の解乳化剤、紙の製造における湿潤紙力増強剤、ペイントのような水性配合物内の粘度改良剤、

及びミクロン以下の大きさのカリブレーターのような種々の用途が見い出された。これらの材料に対しある生物用途も示唆された。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

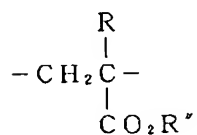
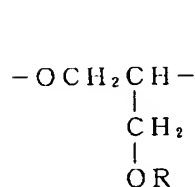
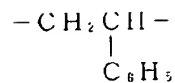
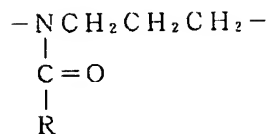
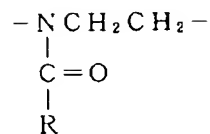
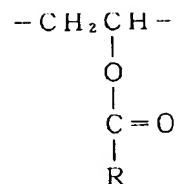
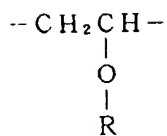
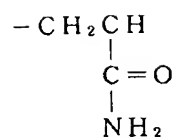
【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】Aのセグメントは、例えば $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH=CHCH_2-$ 、 $-CH_2C(C(H_2))_2-$ 、 $-CH_2CH(CN)-$ 、 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-SCH_2CH_2-$ 、 $-R'-SiO-$ 、

【化7】



(上式中、R' は 1～4 個の炭素原子を有するアルキル基、アリール、アリールアルキル、水素、又はカルボアルコキシであり、R は 1～4 個の炭素原子を有するアル

キル基、アリール、又は水素であり、R'' は 1～4 個の炭素原子を有するアルキル基である) を含む。